

特許公報

特許出願公告
昭37-18015公告 昭37.11.14 出願 昭35.8.29 特願 昭35-36518
優先権主張 1959.8.29 (ドイツ国)

発明者	フリツツ、エンデルマン	ドイツ国ウイースバーデー、クリツツカレ、ストラーゼ36
同	ウイルヘルム、ノイゲバウエル	ドイツ国ウイースバーデン、ビーブリツヒ、フォルカーストラーゼ19
同	マキシミリアン、カール、ライヘル	ドイツ国ウイースバーデン、ビーブリツヒ、ヨゼフ、ブリツクス、ストラーゼ6
出願人	カレ、アクチエンゲゼルシヤフト	ドイツ国ウイースバーデン、ビーブリツヒ、ラインガウストラーゼ190~196
代表者	カール、トレーツエル	
同	トリウス、フォッス	
代理人弁護士	ローランド、ゾンデルホフ	

(全8頁)

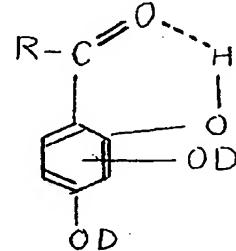
写真製版用の感光性材料

発明の詳細な説明

ナフトキノン-(1・2)-ジアジドスルホン酸エステルより成るかまたはこれを含む層を層支持体上例えればアルミニウムや亜鉛からなる主として金属板または金属ハク上に形成して印刷原版、特に平版印刷用原版を作ることは公知である。設けた層を乾かした後、こうして得た感光性材料は原本の下にして露光し、露光した層は稀アルカリ性溶液、例えれば稀薄なリン酸二ナトリウム溶液またはリン酸三ナトリウム溶液により現像する。陽画原本を用いると、像は原本の陽画を複製し、これが脂肪性印刷インキを受付ける。こうして得られる印刷原版からは、印刷機にかけて原本の複写を印刷することができる。

公知のナフトキノン-(1・2)-ジアジドスルホン酸エステルは、常温では有機溶剤に比較的僅かしか溶解せず、またアルカリ可溶性樹脂とは事実上調和しないで、短時間放置するだけで析出するという欠点がある。その上に公知のエステルは、層中で晶出する傾向がある。

さて本発明は、金属または紙の層支持体と感光層とより成る写真製版用の感光性材料であつて、その特徴とするところは感光層にかける感光性物質の全部または一部が少くとも一種の一般式：



[式中Dはナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-4-スルホニル残基またはナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホニル残基を、Rはアリールまたは置換アリールを表わす]のナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-スルホン酸エステルより成る点にある。

R中に存在し得る置換分としては、例えはアルキル残基、アルコキシ残基、ナフトキノン-(1・2)-ジアジドースルホニル残基およびハロゲン原子が挙げられる。

本発明による複写層を有する感光性材料は、極めて高い刷り上り率を生じる平版印刷用原版の製造に適している。その際特に有利なのは、これらの感光性物質をメタクレゾールホルムアルデヒド樹脂-ノボラック型のアルカリ溶性樹脂と一緒に用いることである。この場合一般に少量の添加で即ち例えば約0.5~2%の樹脂添加で印刷成績の向上をもたらす。この量以下または以上の樹脂を添加してもよいが、しかしこれによつて多くの場

合に、それ以上の印刷成績の向上はもはや得られない。もつとも凸版および凹版印刷用の原版を作るのに適した高度に耐腐蝕性の層を製造する場合には、前記感光性化合物をアルカリ溶性樹脂と1:1~1:6、特に1:2~1:4の割合で混合する。要求された耐腐蝕性には高い樹脂添加分が必要すると共に、層を露光後に十分現像し得るためには、感光性物質が層中に相当の量で存在する必要があるから、感光性物質の樹脂との調和性および可溶性が高度に要求されることになるが、従来公知の化合物ではこの要求は満たされない。

本発明による化合物はその特殊な構造により、即ち分子内でフェニル核につく多数のナフトキノン-1・2-ジアジドスルホン酸残基と、同じ核内にあつてカルボニル基への水素橋をもつOH基とにより室温における有機溶剤への可溶性および高い樹脂添加分との調和性の点で特に有利な性質を示す。これによつて初めて、特に凸版および凹版印刷用の原版を作るのに適した均質で高度に耐腐蝕性の層の製造が可能となりしかもこれらの層は面倒な方法でピグメント紙上に移すのとは違つて直接に板または円筒の形の腐蝕すべき金属上に設けることができるのみならずピグメント紙を用いる方法では陽画から陰画が得られるのに反して陽画から陽画が得られることにより操作が簡単となる。

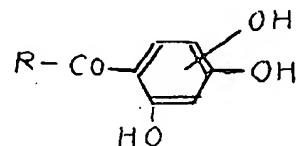
本発明により感光層の形成に使用する前記一般式の、CO基の隣接位置にOH基を有するナフトキノン-1・2-ジアジド-2-スルホン酸エステルは、水に不溶性である。層支持体上で欠点のない層を得るには、前記一般式のナフトキノン-1・2-ジアジド-2-スルホン酸エステルの溶剤として、これらのエステルが室温で十分な量で可溶性であるような有機溶剤を層形成溶液の製造に用いるのが有利である。もし加熱した溶剤にこれらのエステルを溶解するときは、ジアゾ基の部分的分解を生じる虞れがあるからである。適當な溶剤としては、例えはグリコールモノメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、酢酸ブチルのような脂肪族エステル、メチル-イソブチル-ケトンのような脂肪族ケトン、アセトン、ジオキサンなどが挙げられる。これらの溶剤は、層形成溶液にアルカリ可溶性樹脂を添加する場合（これは腐蝕できる層を工業的に製造する場合に特に重要である）にも使用できる。

前記一般式のナフトキノン-1・2-ジアジドスルホン酸エステルは単独でも、相互に混合しても、感光層の製造に使用することができる。

これらのものは、文献で公知に属する他のオルト-キノン-ジアジド-スルホン酸エステルと混合しても層支持体上に設けることができる。層の形成は常法により、本発明によるスルホン酸エステルを含む層形成溶液を予め用意した金属性の層支持体上にはねかけによるか、刷毛塗りするか、流しこむか、その他適當な方法で行ない、次いで設けた層を乾かす。

前記一般式のナフトキノン-1・2-ジアジド-2-スルホン酸エステルが層支持体上に形成する層は、晶出現象を示さず、従つて印刷原版の光機械的製造用の感光性材料の製造に特に好適である。この感光性材料からは光機械的の常法で次のようにして印刷原版が得られる。即ち原本を通して感光層に光を当て、露光した層を稀アルカリ性溶液で現像するのであるが、その像は一般にある程度強く黄色に着色されている。引続きこの現像した層を水洗いし、金属性層支持体を、場合によりデキストリンまたはアラビア・ゴムを加えた約1%のリン酸溶液で処理することにより現像剤で露呈させられた個所を保水性にする。脂肪性印刷インキをこの印刷原版に塗れば、インキは本来の感光層の付着残留する個所により保持されるので、陽画原本からは陽画複写が得られる。

本発明により使用する前記一般式のナフトキノン-1・2-ジアジド-2-スルホン酸エステルは、次のようにして得られる、即ち次式の化合物：

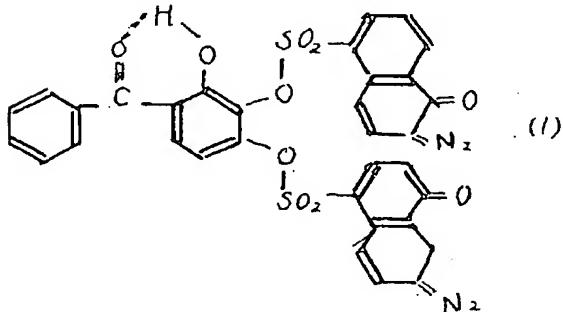


（式中Rは前記一般式と同様にアリール残基または置換アリール残基を表わす）

1モル溶液を、ナフトキノン-1・2-ジアジド-2-スルホクロリド2モルの溶液と一緒にし（溶剤としてはジオキサンを用いるのが有利である）、常温で炭酸アルカリまたは重炭酸アルカリの水溶液を滴加して両原料物質の縮合を起こさせ、所望の反応生成物とするのである。染料もしくは好ましからぬ副産物の形成を避けるには、反応の終了後に水性ジオキサン溶液から僅かに弱アルカリ性か中性の反応を呈するように縮合剤を反応混合物に添加する。得られるケステルに適する溶液についてはすでに述べた。

本発明によるナフトキノン-(1・2)-ジアジドースルホン酸エステルの製造に関する以上的一般的説明を補足して、若干の化合物の製造につき次に説明する：

2・3・4-トリオキシベギゾキノン-ビス-[ナフトキノン-(1・2)-ジアジドー(2)-5-スルホン酸エステル-(3・4)]



2・3・4-トリオキシベンゾフェノン 11.5 g (1/20モル) をジオキサン 75cm³ に溶かし、少量の歎炭を加えて溶液を濾過する。

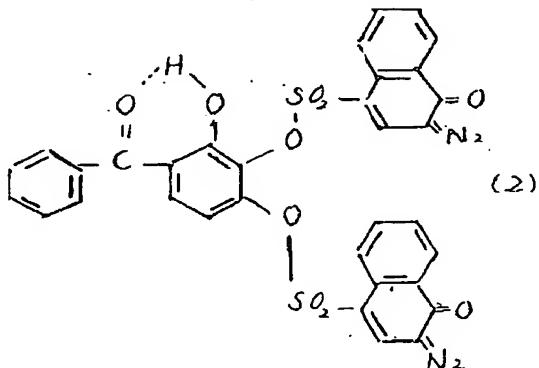
ナフトキノン-(1・2)-ジアジドー(2)-5-スルホクロリド 27 g (1/10モル) をジオ

2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ビス-[ナフトキノン-(1・2)-ジアジドー(2)-4-スルホン酸エステル-(3・4)]

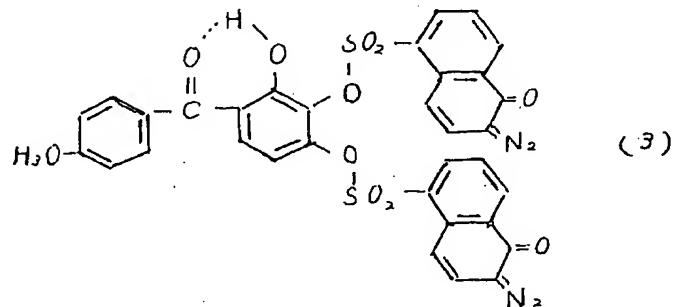
キサン 160cm³ に溶かし、少量の歎炭を加えて溶液を濾過する。

前記両濾液を一緒にしたものに、10%炭酸ナトリウム溶液 150cm³ を十分に攪拌しながら 5 分間にわたって滴加し、室温でさらに 20 分間この反応混合物を攪拌した後、15%塩酸 50cm³ と水 300cm³ を加える。最初に暗褐色に着色された樹脂状生成物が析出する。母液をサイホンで除き、析出した生成物が黄色に着色された、よく濾過できる物質となるまで、繰返して新鮮な水を添加する。このものを濾別し、濾過残渣を 5%リン酸二ナトリウム溶液 400cm³ 中に投じ、これを室温で 14 時間攪拌してから、濾過する。濾過残渣を中性になるまで水洗する。さらに精製するためまだ湿った濾過残流を酒精 500cm³ 中で 3 時間室温で攪拌し、濾過し、短時間酒精で洗い、蒸溜水 500cm³ で半時間浸出して生成物の包含する溶剤を除く。それから濾過し残渣を水洗して乾かす。

同様の方法でさらに次のようないナフトキノン-(1・2)-ジアジドー(2)-スルホン酸エステルが得られる：



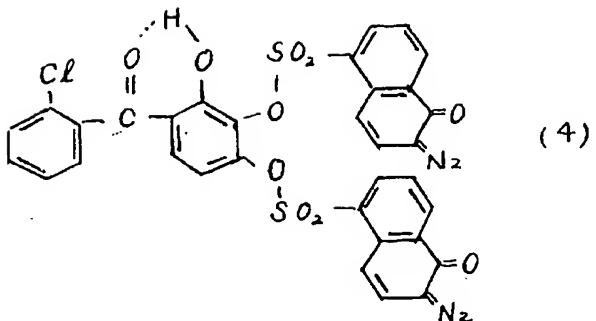
4'-メトキシ-2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ビス-[ナフトキノン-(1・2)-ジアジドー(2)-5-スルホン酸エステル-(3・4)]



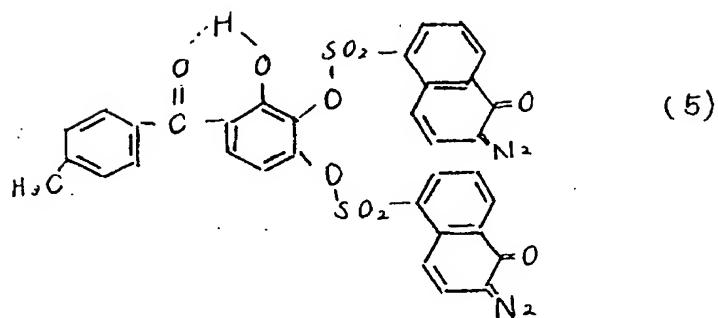
(4)

特公 昭 37-18015

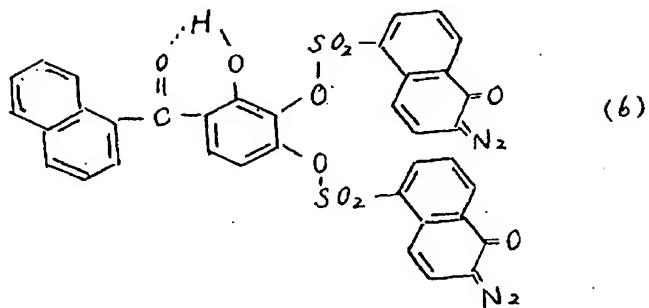
2'-クロル-2・3・4-ト
リオキシベンゾフェノン-ビス
-[ナフトキノン-(1・2)-
ジアジド-(2)-5-スルホン
酸エステル-(3・4)]



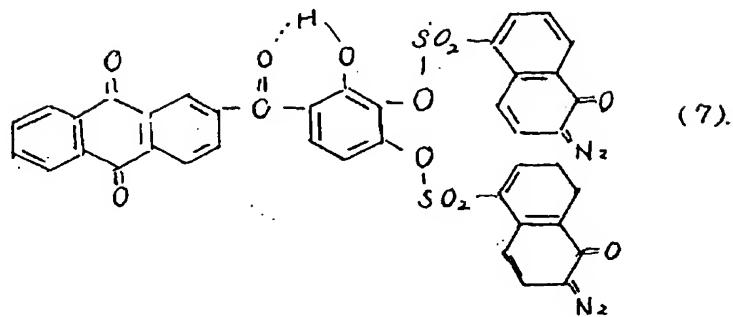
4'-メチル-2・3・4-ト
リオキシベンゾフェノン-ビス
-[ナフトキノン-(1・2)-
ジアジド-(2)-5-スルホン
酸エステル-(3・4)]



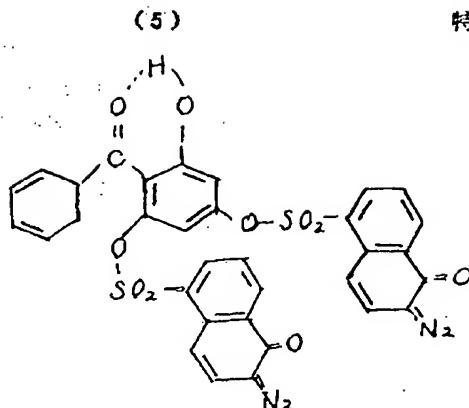
2・3・4-トリオキシフェ
ニル-ナフチル-(1')-ケトン
-ビス-[ナフトキノン-(1・
2)-ジアジド-(2)-5-ス
ルホン酸エステル-(3・4)]



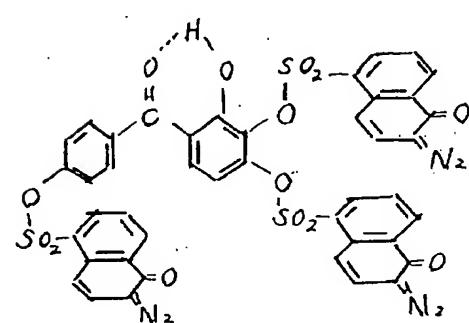
2・3・4-トリオキシフェ
ニル-アントラキノニル-(2)
-ケトン-ビス-[ナフトキノ
ン-(1・2)-ジアジド-(2)
-5-スルホン酸エステル
(3・4)]



2・4・6-トリオキシベンズフェノン-2-ビス-[ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-5-スルホン酸エステル-(2・4)]



2・3・4・4'-テトラオキシベンズフェノントリス-[ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル-(3・4・4')]



(8)

(9)

例 1

式1の物質2 gをグリコールモノメチルエーテル100cm³に溶かし濾過した溶液で、粗面化したアルミニウム・ハク上に層を形成させ、その層を熱風で乾かす。印刷原版を作るため、ハクの層の面を原本の下にして露光し、露光した層を約1.5%のリン酸三ナトリウム水溶液に浸した綿球で処理すると、光の当らなかつた個所には原本の黄色に着色された像が残る。ハクを水洗いした後、アラビア・ゴムまたはデキストリンを含む1%リン酸に浸した綿球で像の部分を拭い、印刷インキを入り込んで、印刷準備を完了する。

例 2

式2の物質2 gをグリコールモノメチルエーテル100cm³に溶かし、例1と同様に操作する。原本の下にして露光した後、水1 l中に結晶リン酸三ナトリウム20 gと結晶リン酸二ナトリウム40 gとを溶解含有する現像剤で露光した層を現像する。ハクを水洗いした後、1%リン酸に浸した綿球で像部を拭い、印刷インキを入り込ませて、印刷できる状態にする。

例 3

式3の物質2 gを、グリコールモノメチルエーテル80cm³と酢酸ブチル20cm³の混合物に溶かし、

引続き例2により操作する。

例 4

式1と5の物質を4:1の割合で混合し、この混合物2.5 gをグリコールモノエチルエーテル100cm³に溶かし、濾過した溶液で粗面化したアルミニウム・ハク上に層を設け、熱風で層を乾かす。以下引続き例1により操作する。

例 5

グリコールモノメチルエーテル80cm³と酢酸ブチル20cm³の混合物に、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラック(例えればAlnovol 429Kの商品名で市販の製品)7 gと、2・3・4-トリオキシベンズフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル(ドイツ特許第938233号明細書参照-式10)1.4 gと、2・3・4-トリオキシベンズフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸-ビスエステル(式1)1.4 gとを溶解する。濾過した溶液で粗面化したアルミニウム・ハクに層を施し、熱風で層を乾かす。透明陽画の下にして露光した後、露光した個所の光分解生成物および樹脂を、10~15容量部のグリコールモノメチルエーテル含有の2.5%リン酸三ナトリウム水溶液で拭つて溶かし去り、引続

きを、1.7%リン酸を含む綿球で処理して定着する。手動によるオフセット機でインキを施せば、このハクは印刷にかける準備が完了する。

例 6

式1の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-1-トキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸-ビスエステル2gと、2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル1gと、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラツク(例5参照)10gとをグリコールモノメチルエーテル100cm³に溶かし、この溶液にヒマシ油0.3gとメチルバイオレットBB[シユルツ染料表、第7版、第1巻(1931年)327頁N_o.783]0.5gを加え、溶液を濾過し、これをもつて常法で、例えば遠心流しこみ機にかけて、汚れのない研磨した亜鉛版上に層を設け、熱風で乾かす。ステロ版を作るため、この亜鉛版の層側を透明陽画の下にして露光し、像に準じて露光された層面を、10~15容積%でグリコールモノメチルエーテルをも含む約2.5%のリン酸三ナトリウム溶液に浸した綿球で処理する。層の光の当たった部分はその際、亜鉛の表面から除かれると共に、原本の下で保護された層の部分(像)は金属性支持体上に残る。現像した亜鉛版を水道の流水で洗い、流した後、攪拌羽根を備えた磁器槽中で亜鉛版を、普通の多段式腐蝕法によるかまたは一段式腐蝕の新しい操作法により、7~8%の硝酸で適当に蝕刻する。

例 7

グリコールモノメチルエーテル100cm³に2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル2gと式1の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸-ビスエステル2gとm-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラツク10gとを溶かし、ヒマシ油0.3と塩酸ローズアニリン(前掲シユルツ染料表、324頁、N_o.780)0.5gを加え、溶液を濾過し、これをもつて平らに磨いた銅板上に層を設ける。写真陰画の下にして露光した後、10~15容積%でグリコールモノメチルエーテルをも含む約2.5%のリン酸三ナトリウム溶液に浸した綿球で、露光した層を処理する。その際に層の光の当たった部分は除き去られる。これにより像に準じて露呈された銅面を、次に20~22°Cで40°Béの塩化鉄溶液で腐蝕する。凹版印刷

に好適の原版が得られる。

前記感光性材料の溶液は、回転銅シリンドラ上に直接層を設けるのにも適し、このシリンドラ上に溶液を吹付ガスで塗布する。

2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステルと式1の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸-ビスエステルとの混合物の代りに、2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-4-スルホン酸エステル(ドイツ特許第938233号明細書参照-式9)と式2の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-4-スルホン酸-ビスエステルとの混合物を用いても、同じ好結果が得られる。

例 8

式1の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸-ビスエステル2gと、2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル2gと、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラツク5gと、グリコールモノメチルエーテル80cm³とグリコールモノエチルエーテル20cm³の混合物に溶解し、ヒマシ油0.3gと塩酸ローズアニリン(前掲シユルツ染料表参照)0.5gを添加し、溶液を濾過した後、これをもつてアルミニウムと銅のバイメタル金属ハク上に常法で遠心流し込機により層を形成させる。透明陽画の下にして露光した後、露光した層の光の当たった部分を、10~15容積%でグリコールモノメチルエーテルを含む約2.5%のリン酸三ナトリウム溶液で綿球を用いて処理することにより除き去る。それから露呈した銅面を、水100cm³中に160gのFe(OH)₃・9H₂Oを含む硝酸鉄溶液で蝕刻する。得られる平版およびオフセット印刷用の原版をもつて、極めて高い刷り上り率が得られる。アルミニウム-銅の代りに、銅-銅のバイメタル金属ハクを用いても、同じく好結果が得られる。

例 9

式4の2・3・4-トリオキシ-2'-クロル-ベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジド-5-スルホン酸-ビスエステル2gと、2・3・4-トリオキシ-2'-5'-ジメトキシ-ベンゾフェノン-ナフトキノン-(1・2)-ジアジ

ジドー(2)-5-スルホン酸エステル(ドイツ特許第938233号明細書参照一式19) 2 gと、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラツク 8 gとを、グリコールモノメチルエーテル 50cm³とグリコールモノエチルエーテル 30cm³と酢酸ブチル 20cm³との混合物に溶解し、ヒマシ油 0.2 gと塩酸ローズアニリン(前掲シユルツ染料表参照) 0.5 gとを添加し、溶液を濾過し、これをもつてアルミニウム層と銅層とクロム層より成る金属ハク上に層を形成させる。写真陰画の下にして露光した後、露光した層の光に当つた部分を、約10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルをも含む2.5%のリン酸三ナトリウム溶液で、綿球を用いて処理することにより除き去る。引続きハクを流水で洗い、熱風で乾かしてから、蝕刻する。クロムの蝕刻は米国特許第2687345号により塩化カルシウムと塩酸とグリセリンの混合物を用いて行なうが、その際にクロム層の下にある銅面は腐蝕されない。得られる平版およびオフセット印刷用の原版では印刷要部が銅から成り、非印刷面はクロムから成るものである。

例 10

例6の記載により操作するが、ただし層支持体としては非電導性の合成樹脂薄板を貼合せた厚さ約30~70μの銅ハクを用いる。結線図を表わす透明陽画の下にして露光し、層の光の当つた部分を約10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルを含む2.5%のリン酸三ナトリウム溶液で処理して除去した後、支持体の像を保持する面を流水で洗い、熱風で乾かし、露呈した銅面を室温で40°Beの塩化鉄溶液で腐蝕除去する。こうして電流を通す複写結線が得られる。

非電導性の合成樹脂に貼合せた金属ハクの代りに、真空での金属蒸発により金属鏡面(例えば厚さ約1μ)を設けた透明または不透明の合成樹脂薄板を層支持体として用いても、同じく好結果が得られる。このようにして電気装置用の構成要部を有利に製作することができる。

例 11

例6の記載により操作するが、ただし層支持体としてアルミニウム・ハクを使用する。原本、例えば写真陰画の下にして露光し、層の光の当つた部分を約10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルをも含む2.5%のリン酸三ナトリウム溶液で処理した除去した後、アルミニウム・ハクを流水で洗い、熱風で乾かす。先ずアルミニウム上の平均に黒く着色された腐蝕像を作るため、ハク

の像を保持する面を、1l中に次の成分を含む腐蝕液(腐蝕液I)に浸した綿球で拭うことにより室温で1~2分間腐蝕する:

塩化カルシウム	297.0g
塩化鉄(工業用)	255.6g
濃塩酸(工業用)	132.0cm ³
80%硝酸	7.9cm ³
水	残 部

ハクを水洗いせずに、引続き約2分間次の溶液(腐蝕液II)で腐蝕する:

塩化カルシウム	450.0g
塩化鉄(工業用)	55.0g
80%硝酸(工業用)	12.0cm ³
濃塩酸(工業用)	24.0cm ³
塩化第二銅(CuCl ₂ ·2H ₂ O)	7.5g
水	残 部

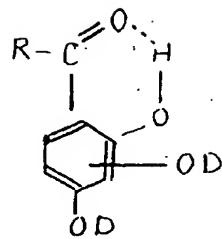
用いた原本と逆の均等に黒く着色された腐蝕像を生じるから、これを次のようにしてオフセット印刷機で色保持体として使用することができる即ち腐蝕した後、光が当らないでハク上に残つた層の部分を溶剤、例えばグリコールモノエチルエーテルで溶解除去し引続き露呈したアルミニウムを適当な現像剤による定着剤により綿球で処理して保水性にするのである。腐蝕後に腐蝕像を常法でラツク処理し、引続き原本により光の当らなかつた個所を除き去るようにすればこうして作った印刷原版の性能をさらに改善することができる。

例 12

市販の増感しない、有機溶剤を通さない印刷紙葉に、式1のジアゾ化合物の2%グリコールモノメチルエーテル溶液をもつて層を設け、熱風で乾かす、このようにして増感した紙葉を、原本の下にして露光し、光の当つた個所でジアゾ化合物の光分解生成物を、2%のリン酸三ナトリウム水溶液に浸した綿球で処理して除去する。過剰の現像剤を水で洗い流した後、市販の湿潤剤で印刷紙葉を処理し、手動かまたは印刷機で脂肪性印刷インキを施す。印刷紙葉の光の当らなかつた個所は脂肪性インキを受ける。

特許請求の範囲

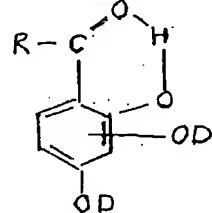
1 特に金属または紙の層支持体と感光層とより成る写真製版用の感光性材料において前記感光層における感光性物質の全部または一部が少くとも一種の一般式



[式中Dはナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-4-スルホニル残基またはナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホニル残基を、Rはアリールまたは置換アリールを表わす]のナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-スルホン酸エステルより成ることを特徴とする写真製版用の感光性材料。

2 特に金属または紙の層支持体と感光層とより

成る写真製版用の感光性材料において、前記感光層における感光性物質の全部または一部が少なくとも一種の一般式



[式中Dはナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-4-スルホニル残基またはナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホニル残基を、Rはアリールまたは置換アリールを表わす]のナフトキノン-(1・2)-ジアジド-(2)-スルホン酸エステルよりなり、かつ少なくともこれと同大の量比でアルカリ可溶性フェノールアルデヒド樹脂一ノボラツクを含むことを特徴とする写真製版用の感光性材料。